

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-258223

(43)公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 0 1 J 2/00

B 0 1 J 2/00

Z

C 0 4 B 38/00

3 0 4

C 0 4 B 38/00

3 0 4 Z

38/06

38/06

J

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平9-36662

(22)出願日 平成9年(1997) 2月20日

(31)優先権主張番号 特願平8-32443

(32)優先日 平8(1996) 2月20日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-39664

(32)優先日 平9(1997) 1月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 596173850

株式会社三国

北海道釧路市黒金町13丁目1番8号

(71)出願人 596023120

松下 光宏

埼玉県所沢市下富1047-42

(72)発明者 稲村 眞平

東京都文京区本駒込5丁目41番6-403号

(72)発明者 松下 光宏

埼玉県所沢市下富1047-42

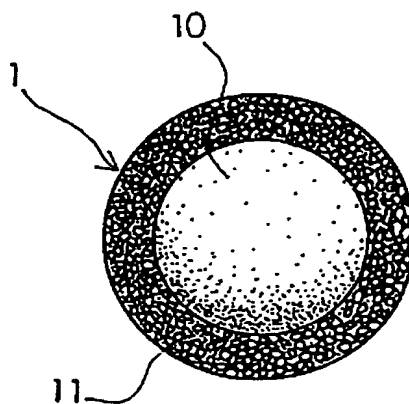
(74)代理人 弁理士 村田 幸雄

(54)【発明の名称】 造粒体の製造方法

(57)【要約】

【課題】優れた医薬工業製品、肥料製品、食品製品、飼料製品、農業製品、触媒製品、窯業製品、セラミック製品、粉末冶金製品、洗剤製品、プラスチック製品、バイオ工業製品等、例えば触媒、軽量材料、防音材料、マイクロカプセル、軽量骨材等として好適に採用される軽量で調整された粒径の造粒体の製造方法を提供する。

【解決手段】該造粒体は、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の表面に粉末体を接触させ、乾燥、又は更に焼成することによって製造される。該造粒体1は、球状の粉末体固形殻の内部に球状空間10を有してなるものであり、造粒体1を構成する粉末体は、有機質材料又は無機質材料であってよく、無機質材料としてはセラミック、金属等が好ましく用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子を粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子の全表面に粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項2】吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子を粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子の全表面に粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後高温加熱して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項3】粉末体が、無機質材料又は有機質材料であることを特徴とする請求項1又は2記載の造粒体の製造方法。

【請求項4】粉末体が、結合剤を含むものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項5】無機質材料がセラミック原料であることを特徴とする請求項3又は4記載の造粒体の製造方法。

【請求項6】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子をセラミック原料粉末に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の全表面にセラミック原料粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後焼成して球状のセラミック殻の内部に球状空間を有してなるセラミック造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項7】乾燥方法が、高周波誘電発熱式加熱装置内で誘電加熱することによるものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項8】高温加熱方法が、高周波誘電発熱式加熱装置内で誘電加熱することによるものであることを特徴とする請求項2ないし6のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項9】請求項1ないし8のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を液体中に浸漬し、造粒体の殻に液体を含浸させることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項10】液体が、金属塩溶液であることを特徴とする請求項9記載の造粒体の製造方法。

【請求項11】請求項1ないし8のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を固体微粉末の懸濁液に浸漬し、乾燥して、造粒体の固形殻に固体微粉末を混在させた造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項12】請求項1ないし11のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を液体中に浸漬し、内部の球状空間に液体を内蔵する造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項13】請求項1ないし11のいずれかに記載の方法により得られた造粒体をガス体中に放置し、内部の

球状空間にガス体を内蔵する造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

【請求項14】高吸水性ポリマーが、粉粒体であり、その粒径が0.02～3.0mmであることを特徴とする請求項1ないし13のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項15】吸水膨潤した高吸水性ポリマーが、小球状体であり、その粒径が0.2～60.0mmであることを特徴とする請求項1ないし14のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項16】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子が、高吸水性ポリマー対水比が、1:50～1:500であることを特徴とする請求項1ないし15のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項17】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に粘結剤を被着し、さらにその表面に粉末を被着した後、乾燥して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし16のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項18】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に粘結剤を被着し、さらにその表面に粉末を被着した後、乾燥し、その後焼成して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし16のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項19】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に第1の粉末層を被着し、次いでその上に1ないし複数の粉末層を被着した後、乾燥して球状の多層構造の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし18のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項20】吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に第1の粉末層を被着し、次いでその上に1ないし複数の粉末層を被着した後、乾燥し、その後焼成して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし18のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項21】2種以上の異種粉末からなる混合粉末を、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に被着した後、乾燥して、異種粉末の結合体からなる球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし20のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項22】2種以上の異種粉末からなる混合粉末を、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に被着した後、乾燥し、その後焼成して、異種粉末の結合体からなる球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする請求項1ないし20のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項23】粉末が、粘土、粘土鉱物、シャモット、

珪砂、陶石、長石、アルミナ、マグネシア、ムライト、ジルコニア、ゼオライト、フェライト、コーディエライト、アパタイト、炭素、珪素、高炉スラグ、シラス、フライアッシュ、窒化アルミニウム、炭化珪素、及び窒化珪素から選ばれたセラミック原料又はセラミックの1種以上のものであることを特徴とする請求項1ないし22のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項24】粉末が、粘土、粘土鉱物、シャモット、珪砂、陶石、長石、アルミナ、マグネシア、ムライト、ジルコニア、ゼオライト、フェライト、コーディエライト、アパタイト、炭素、珪素、高炉スラグ、シラス、フライアッシュ、窒化アルミニウム、炭化珪素、及び窒化珪素から選ばれたセラミック原料又はセラミックの1種以上のものと粘結剤との混合物であることを特徴とする請求項1ないし22のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項25】請求項1ないし24のいずれかに記載の造粒体の多数を、集合・結合して塊状体となすことを特徴とする多数の造粒体を結合した塊状体の製造方法。

【請求項26】請求項1ないし24のいずれかに記載の造粒体の多数を、焼結して塊状焼結体となすことを特徴とする多数の造粒体を焼結した塊状焼結体の製造方法。

【請求項27】粉末体が、〔1〕医薬、〔2〕肥料、〔3〕食品、〔4〕セメント、〔5〕飼料、〔6〕色材、〔7〕農薬、〔8〕化粧品、〔9〕酵素含有物、〔10〕界面活性剤、〔11〕半導体材料、〔12〕金属材料、〔13〕多重カプセル構成物、〔14〕サーメット材料、〔15〕塗料用コーティング材、〔16〕炉過材、〔17〕断熱材、〔18〕吸音材、〔19〕電波吸収材、〔20〕吸光材、〔21〕反射材、〔22〕交通標識表示材、〔23〕ボールベアリング材料、〔24〕バイオリアクター材料、〔25〕遠赤外線放射材、〔26〕電熱材、〔27〕軽量骨材材料、〔28〕球技材料材料、〔29〕除湿材、〔30〕炉材、〔31〕エンジンルーム壁材、〔32〕ガスタービンルーム壁材、〔33〕裏貼（ライニング）材、〔34〕通気口材、〔35〕土壤材、〔36〕生体材用バイオセラミックス材料、〔37〕傾斜材、〔38〕アパタイト、〔39〕遅効性材料、〔40〕プラスチック、〔41〕感光材、〔42〕水素吸蔵材、〔43〕楽器材、〔44〕音響用スピーカ材、〔45〕オゾン分解材、〔46〕ホウロウ材、〔47〕釉薬材、〔48〕宇宙飛行材、〔49〕太陽炉材、〔50〕人工歯材、〔51〕タイル材、〔52〕顔料、〔53〕充填材料、〔54〕接着剤主成分、〔55〕超微粒子材料、〔56〕永久磁石材料、及び〔57〕形状記憶材料からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし24のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【請求項28】造粒体が、〔1〕医薬、〔2〕肥料、〔3〕食品、〔4〕セメント、〔5〕飼料、〔6〕色

材、〔7〕農薬、〔8〕化粧品、〔9〕酵素含有物、〔10〕界面活性剤、〔11〕半導体材料、〔12〕金属材料、〔13〕多重カプセル構成物、〔14〕サーメット材料、〔15〕塗料用コーティング材料、〔16〕炉過材材料、〔17〕断熱材、〔18〕吸音材、〔19〕電波吸収材、〔20〕吸光材、〔21〕反射材、〔22〕交通標識表示材、〔23〕ボールベアリング、〔24〕バイオリアクター、〔25〕遠赤外線放射材、〔26〕電熱材、〔27〕軽量骨材、〔28〕球技材、〔29〕除湿材、〔30〕炉材、〔31〕エンジンルーム壁材、〔32〕ガスタービンルーム壁材、〔33〕裏貼（ライニング）材、〔34〕通気口材、〔35〕土壤材、〔36〕生体材用バイオセラミックス材料、〔37〕傾斜材、〔38〕アパタイト材料、〔39〕遅効性材料、〔40〕プラスチック材料、〔41〕感光材、〔42〕水素吸蔵材、〔43〕楽器材、〔44〕音響用スピーカ材料、〔45〕オゾン分解材、〔46〕ホウロウ材料、〔47〕釉薬材料、〔48〕宇宙飛行材、〔49〕太陽炉材料、〔50〕人工歯材料、〔51〕タイル材料、〔52〕顔料、〔53〕充填材料、〔54〕接着剤主成分材料、〔55〕超微粒子材料、〔56〕永久磁石材料、及び〔57〕形状記憶材料からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし24のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な造粒体の製造方法に関し、特に球状の殻の内部に球状空間（中空部）を有してなる造粒体の製造方法に関する。より好ましくは本発明は新規なセラミック造粒体の製造方法に関し、特に球状の殻の内部に球状空間を有してなるセラミック造粒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来造粒体は、医薬工業分野、肥料工業分野、食品工業分野、飼料工業分野、農業分野、触媒工業分野、色材工業分野、窯業分野、セラミック工業分野、粉末冶金工業分野、洗剤工業分野、化粧品工業分野、プラスチック工業分野、バイオ工業分野等において広く使用されつつある。そして、造粒体の製造方法には、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出し造粒法、破碎型造粒法、流動層型造粒法、熔融造粒法、噴霧乾燥造粒法、液相造粒法、真空凍結造粒法、液中造粒法等がある。

【0003】しかしながら、それら造粒法においては、中空の造粒体（球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体）を得ることは容易でなく、わずかに噴霧乾燥造粒法等により中空のものが得られている。本発明者は、上記課題を解決すべく研究の結果、容易に任意粒径の球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造する方法を開発し、本発明を提案するに及んだ。

【0004】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、粒径を自由にコントロールして内部に球状空間を有する造粒体を容易に取得できる球状造粒体の製造方法を開発した。すなわち本発明は、下記構成の造粒体及び塊状体の製造方法である。

(1) 吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子を粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子の全表面に粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

(2) 吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子を粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子の全表面に粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後高温加熱して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

(3) 粉末体が、無機質材料又は有機質材料であることを特徴とする前記1又は2記載の造粒体の製造方法。

(4) 粉末体が、結合剤を含むものであることを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(5) 無機質材料がセラミック原料であることを特徴とする前記3又は4記載の造粒体の製造方法。

(6) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子をセラミック原料粉末に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の全表面にセラミック原料粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後焼成して球状のセラミック殻の内部に球状空間を有してなるセラミック造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

(7) 乾燥方法が、高周波誘電発熱式加熱装置内で誘電加熱することによるものであることを特徴とする前記

(1)ないし(6)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(8) 高温加熱方法が、高周波誘電発熱式加熱装置内で誘電加熱することによるものであることを特徴とする前記(2)ないし(6)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(9) 前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を液体中に浸漬し、造粒体の殻に液体を含浸させることを特徴とする造粒体の製造方法。

(10) 液体が、金属塩溶液であることを特徴とする前記(9)記載の造粒体の製造方法。

(11) 前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を固体微粉末の懸濁液に浸漬し、乾燥して、造粒体の固形殻に固体微粉末を混在させた造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

(12) 前記(1)ないし(11)のいずれかに記載の方法により得られた造粒体を液体中に浸漬し、内部の球状空間に液体を内蔵する造粒体を得ることを特徴とする

造粒体の製造方法。

(13) 前記(1)ないし(11)のいずれかに記載の方法により得られた造粒体をガス体中に放置し、内部の球状空間にガス体を内蔵する造粒体を得ることを特徴とする造粒体の製造方法。

(14) 高吸水性ポリマーが、粉粒体であり、その粒径が0.02～3.0mmであることを特徴とする前記

(1)ないし(13)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(15) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーが、小球状体であり、その粒径が0.2～60.0mmであることを特徴とする前記(1)ないし(14)のいずれかに造粒体の製造方法。

(16) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子が、高吸水性ポリマー対水比が、1:50～1:500であることを特徴とする前記(1)ないし(15)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(17) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に粘結剤を被着し、さらにその表面に粉末を被着した後、乾燥して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする前記(1)ないし(16)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(18) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に粘結剤を被着し、さらにその表面に粉末を被着した後、乾燥し、その後焼成して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする前記(1)ないし(16)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(19) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に第1の粉末層を被着し、次いでその上に1ないし複数の粉末層を被着した後、乾燥して球状の多層構造の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする前記(1)ないし(18)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(20) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に第1の粉末層を被着し、次いでその上に1ないし複数の粉末層を被着した後、乾燥し、その後焼成して球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする前記(1)ないし(18)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(21) 2種以上の異種粉末からなる混合粉末を、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に被着した後、乾燥して、異種粉末の結合体からなる球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を製造することを特徴とする前記(1)ないし(20)のいずれかに記載の造粒体の製造法。

(22) 2種以上の異種粉末からなる混合粉末を、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に被着した後、乾燥し、その後焼成して、異種粉末の結合体からなる球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を

製造することを特徴とする前記(1)ないし(20)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(23) 粉末が、粘土、粘土鉱物、シャモット、珪砂、陶石、長石、アルミナ、マグネシア、ムライト、ジルコニア、ゼオライト、フェライト、コーディエライト、アパタイト、炭素、珪素、高炉スラグ、シラス、フライアッシュ、窒化アルミニウム、炭化珪素、及び窒化珪素から選ばれたセラミック原料又はセラミックの1種以上のものであることを特徴とする前記(1)ないし(22)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(24) 粉末が、粘土、粘土鉱物、シャモット、珪砂、陶石、長石、アルミナ、マグネシア、ムライト、ジルコニア、ゼオライト、フェライト、コーディエライト、アパタイト、炭素、珪素、高炉スラグ、シラス、フライアッシュ、窒化アルミニウム、炭化珪素、及び窒化珪素から選ばれたセラミック原料又はセラミックの1種以上のものと粘結剤との混合物であることを特徴とする前記(1)ないし(22)のいずれかに記載の造粒体の製造方法。

(25) 前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の多数を、集合・結合して塊状体となすことを特徴とする多数の造粒体を結合した塊状体の製造方法。

(26) 前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の多数を、焼結して塊状焼結体となすことを特徴とする多数の造粒体を焼結した塊状焼結体の製造方法。

(27)

【0005】(27) 粉末体が、医薬であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(28) 粉末体が、肥料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(29) 粉末体が、食品であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(30) 粉末体が、セメントであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(31) 粉末体が、飼料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(32) 粉末体が、色材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(33) 粉末体が、農薬であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(34) 粉末体が、化粧料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(35) 粉末体が、酵素含有物であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(36) 粉末体が、界面活性剤であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(37) 粉末体が、半導体であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0006】(38) 粉末体が、金属であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(39) 粉末体が、多重カプセル構成物であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(40) 粉末体が、サーメットであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(41) 粉末体が、塗料 コーティング材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(42) 粉末体が、戸過材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(43) 粉末体が、断熱材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(44) 粉末体が、吸音材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(45) 粉末体が、電波吸収材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(46) 粉末体が、吸光材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(47) 粉末体が、反射材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0007】(48) 粉末体が、交通標識表示材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0008】(49) 粉末体が、ボールベアリングであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(50) 粉末体が、バイオリアクターであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(51) 粉末体が、遠赤外線放射材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒

体の製造方法、

(52) 粉末体が、電熱材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(53) 粉末体が、軽量骨材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(54) 粉末体が、球技材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(55) 粉末体が、除湿材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(56) 粉末体が、炉材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(57) 粉末体が、エンジンルーム壁材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0009】(58) 粉末体が、ガスタービンルーム壁材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(59) 粉末体が、裏貼(ライニング)材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(60) 粉末体が、通気口材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(61) 粉末体が、土壌材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(62) 粉末体が、生体材 バイオセラミックスであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(63) 粉末体が、傾斜材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(64) 粉末体が、アバタイトであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(65) 粉末体が、遅効性材料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(66) 粉末体が、プラスチックであることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(67) 粉末体が、感光材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0010】(68) 粉末体が、水素吸蔵材であること

を特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(69) 粉末体が、楽器材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(70) 粉末体が、音響 スピーカ材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(71) 粉末体が、オゾン分解材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(72) 粉末体が、ハウロウ材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(73) 粉末体が、釉薬材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(74) 粉末体が、宇宙飛行材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(75) 粉末体が、太陽炉材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(76) 粉末体が、人工歯材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(77) 粉末体が、タイル材であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

【0011】(78) 粉末体が、顔料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(79) 粉末体が、充填材料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(80) 粉末体が、接着剤主成分であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(81) 粉末体が、超微粒子材料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、

(82) 粉末体が、永久磁石材料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法、及び

(83) 粉末体が、形状記憶材料であることを特徴とする前記(1)ないし(24)のいずれかに記載の造粒体の製造方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明では、吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子を粉末体に接触させて、同吸水膨潤した

高吸水性ポリマー粒子の全表面に粉末層を形成させた後、それを乾燥させることにより、容易に任意粒径の中空の造粒体、すなわち球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を得ることができる。上記において、通常高吸水性ポリマーは、粉粒体であり、その粒径が0.02～3.0mmの球状物であることが好ましい。それらを水中に浸し吸水膨潤した高吸水性ポリマーは、小球状体であり、その粒径が0.1～60.0mmであることかでき、0.2～10mmであることが好ましい。粒径はJIS規格の標準フルイを用いることによりそのサイズを選別することができるので、高吸水性ポリマーとして適切な粒径のものを選ぶことにより、本発明により製造される造粒体の球状の固形殻の内部の球状空間を簡単かつ任意の大きさに調節することができる。

【0013】高吸水性ポリマーとしては、イオン性を有する基をもつ水溶性の電解質ポリマーに、軽度の架橋結合を導入した3次元網目構造のものが好ましく採用され、例えば、ポリアクリル酸塩系のもの、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体ケン化物、デンブン・アクリル酸グラフト重合体等が採用される。高吸水性ポリマーとしては、例えば、デンブン・アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンブン・アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル・酢酸ビニル共重合体のケン化物、架橋ポリビニルアルコール変性物、部分中和ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン・無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋体、エチレン・ビニルアルコール系重合体などが挙げられる。これらの高吸水性ポリマーは、架橋が均一なものでも、あるいは表面架橋化処理を施したものでも、いずれも使用できる。高吸水性ポリマーとしては、例えば、特公昭49-43395号公報、特公昭53-46199号公報、特公昭55-21041号公報、特公昭53-13495号公報、特公昭55-19243号公報、特公昭60-25045号公報、特開昭54-20093号公報、特開昭55-84304号公報、特開昭56-91837号公報、特開昭56-93716号公報、特開昭56-161408号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭56-36504号公報、特開昭57-21405号公報、特開昭61-87702号公報、特開昭61-157513号公報、特開昭62-62807号公報、特開平2-49002号公報などに記載のもの、さらには特開昭58-180233号公報、特開昭58-117222号公報、特開昭58-42602号公報に開示のように加工処理されたものなどが挙げられる。

【0014】そして、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子は、高吸水性ポリマー対水比が、1:50～1:500であることが好ましい。吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子は、粉末体に接触させ、該高吸水性ポリマーの球状粒子の表面に粉末層を形成させる。本

工程は、一般的には粉末体を板上に適当な厚さにして広げ、その上に適当な大きさの該吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子を投下して、転動して、その球状粒子の表面に粉末体をまんべんなくまぶすことによりなし得るが、こうした方法に限定されことなく実質的に同等な処理であれば制限なく採用できる。ここで実質的に同等な処理とは、該高吸水性ポリマーの表面に粉末層が形成されるものを意味する。粉末層の厚さは、粉末体の種類に応じて、また最終造粒体に求められる性状に応じて適宜選択できる。本工程で用いる粉末体の量は、通常好ましくは大量に用いて該高吸水性ポリマーの表面を充分に被覆し得るようにする。

【0015】乾燥処理は、通常乾燥処理のうちから選択して用いることができるが、好ましくは赤外線、マイクロ波などを用いることができる。また、高周波誘電加熱は、周波数2450MHz前後、電力180～600W、通電加熱時間10分～60分間で実施されることが好ましい。高周波誘電加熱装置は、バッチ式装置、ローラーコンベヤー式装置、減圧式乾燥装置、高電界方式導波管形乾燥装置などが挙げられる。高周波誘電加熱装置は、東芝メカトロニクス(株)などから入手でき、赤外線乾燥加熱装置は、(株)日立製作所、(株)東芝などから入手できる。さらに、高周波誘電加熱されて乾燥されて得られる球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を焼成炉内で焼成することによって、焼結体とすることも好ましい。前記の乾燥された造粒体は、低温でさらに乾燥したり、より高温で乾燥したり、さらには低温で焼成したり、より高温で熔融焼成することもできる。本発明で使用される粉末体としては、有機質材料、無機質材料、それらの混合物であることができる。該粉末体には結合剤・粘結剤が配合されていてよい。結合剤・粘結剤としては、該粉末材の種類に応じて選択することができ、当該分野で知られたものから選ぶことができるが、それらに特に限定されない。

【0016】なお、セラミック原料は、粘土であること、粘土鉱物、シャモット、珪砂、陶石、長石、アルミナ、マグネシア、ムライト、フェライト、コーディエライト、アバタイト、炭素、珪素、高炉スラグ、シラス、フライアッシュ、炭化珪素、窒化アルミニウム、及び窒化珪素から選ばれた1種以上のものと粘結剤との混合物であることも好ましい。セラミック原料やセラミックとしては、当該分野で公知のものあるいはそれらを改良して得られたものであれば特に限定されないが、例えば、社団法人 日本化学会編、「化学便覧 応用編(改訂3版)」、丸善株式会社、昭和55年3月15日発行；社団法人 日本化学会編、「化学便覧 応用化学編」、丸善株式会社、昭和61年；社団法人 日本化学会編、「化学便覧 応用化学編(第5版)」、丸善株式会社、平成7年3月15日発行(第1分冊及び第2分冊)に記載されたもの、さらにはそれらで引用している文献(参考

文献)に記載されたものであることができる。セラミック原料粉末としては、粒径数 μm ～数 $100\mu\text{m}$ のものが好ましい。超微粉であってもよい。また、セラミック原料粉末としては、高温で焼結されるものも用いることができる。例えば、通常 $1000\sim 2000^{\circ}\text{C}$ で焼結されるものが好適に使用できる。

【0017】上記〔1〕医薬、〔2〕肥料、〔3〕食品、〔4〕セメント、〔5〕飼料、〔6〕色材、〔7〕農薬、〔8〕化粧品、〔9〕酵素含有物、〔10〕界面活性剤、〔11〕半導体、〔12〕金属、〔13〕多重カプセル構成物、〔14〕サーメット、〔15〕塗料コーティング材、〔16〕炉過材、〔17〕断熱材、〔18〕吸音材、〔19〕電波吸収材、〔20〕吸光材、〔21〕反射材、〔22〕交通標識表示材、〔23〕ボールベアリング、〔24〕バイオリアクター、〔25〕遠赤外線放射材、〔26〕電熱材、〔27〕軽量骨材、〔28〕球技材、〔29〕除湿材、〔30〕炉材、〔31〕エンジンルーム壁材、〔32〕ガスタービンルーム壁材、〔33〕裏貼(ライニング)材、〔34〕通気口材、〔35〕土壤材、〔36〕生体材用バイオセラミックス材料、〔37〕傾斜材、〔38〕アパタイト、〔39〕運動性材料、〔40〕プラスチック、〔41〕感光材、〔42〕水素吸蔵材、〔43〕楽器材、〔44〕音響用スピーカ材、〔45〕オゾン分解材、〔46〕ホウロウ材料、〔47〕釉薬材料、〔48〕宇宙飛行材、〔49〕太陽炉材料、〔50〕人工歯材料、〔51〕タイル材料、〔52〕顔料、〔53〕充填材料、〔54〕接着剤主成分、〔55〕超微粒子材料、〔56〕永久磁石材料、及び〔57〕形状記憶材料からなる群から選ばれたいずれかのものとしては、当該分野で公知のものあるいはそれらを改良して得られたものであれば特に限定されないが、例えば、社団法人 日本化学会編、「化学便覧 応用編(改訂3版)」、丸善株式会社、昭和55年3月15日発行；社団法人 日本化学会編、「化学便覧 応用化学編」、丸善株式会社、昭和61年；社団法人日本化学会編、「化学便覧 応用化学編(第5版)」、丸善株式会社、平成7年3月15日発行(第1分冊及び第2分冊)に記載されたもの、さらにはそれらで引用している文献(参考文献)に記載されたものであることができる。

【0018】医薬としては、中枢神経系用薬、アレルギー用薬(抗ヒスタミン剤)、循環器官用薬、呼吸器官用薬、消化器官用薬、ホルモン剤、代謝性医薬品、抗悪性腫瘍剤、抗生物質製剤、化学療法剤、麻薬などが挙げられる。中枢神経系用薬としては、例えば全身麻酔剤、催眠鎮静剤、抗てんかん剤、解熱鎮痛消炎剤、鎮うん剤、精神神経用薬、末梢神経系用薬、局所麻酔剤、骨格筋弛緩剤、自律神経剤、鎮けい剤などがある。循環器官用薬としては、例えば強心剤、不整脈用剤、利尿剤、血圧降下剤、血管収縮剤(昇圧剤)、血管拡張剤、動脈硬化用

剤、その他の循環器官用薬(脳代謝改善剤ほか)などがある。呼吸器官用薬としては、例えば鎮咳去痰剤、気管支拡張剤などがある。消化器官用薬としては、例えば消化性潰瘍用剤、健胃消化剤、制酸剤、利胆剤、整腸剤、その他の消化器官用薬(鎮吐剤ほか)などがある。ホルモン剤としては、例えば脳下垂体ホルモン剤、甲状腺ホルモン剤、抗甲状腺剤、タンパク同化ステロイド剤、副腎皮質ホルモン剤、男性ホルモン剤、女性ホルモン剤(卵胞ホルモン、黄体ホルモン剤)、その他のホルモン剤などがある。代謝性医薬品としては、例えばビタミン剤、血液及び体液用薬、その他の代謝性医薬品(痛風治療剤、糖尿病用剤)などがある。抗生物質製剤としては、例えばペニシリン類、セファロsporin類、アミノグリコシド類、マクロライド類、テトラサイクリン類、クロラムフェニコール類、抗真菌性抗生物質、抗腫瘍性抗生物質、その他の抗生物質などがある。化学療法剤としては、例えばサルファ剤、抗結核剤、抗ウイルス剤、その他の化学療法剤などがある。

【0019】肥料としては、カリ肥料(例えば、天然カリウム塩あるいはカリウム鉱石、塩化カリウム、硫酸カリウムなど)、石灰肥料、苦土肥料、苦土石灰肥料、ケイ酸石灰肥料、ケイカル肥料、窒素肥料(例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどのアンモニア系肥料、硝酸ナトリウム、硝酸石灰、硝酸カリウム、石灰窒素など)、尿素肥料(例えば、尿素、ウレアホルム、イソブチリデン二尿素、クロトニリデン二尿素、ウレアゼット(Urea-Z)、グリコールウリル(アセチレン尿素)、グアニル尿素、オキサミド、ジフルフリリデン三尿素、トリアジン系化合物などの緩効性窒素肥料、チオ尿素、ジシアニジアミドなどの硝酸化成抑制剤など)、リン酸肥料(例えば、過リン酸石灰、苦土過リン酸、重過リン酸石灰、沈殿リン酸石灰、副産リン肥、溶成苦土リン肥などの溶成リン肥、脱フッ焼成リン酸三石灰などの焼成リン肥、トーマスリン肥など)、有機質肥料(例えば、魚粕粉末、骨粉、植物油粕粉末など)、石灰質肥料(例えば、炭酸カルシウム、消石灰、生石灰など)、ケイ酸質肥料(例えば、スラグ類(ケイカル肥料)など)、苦土肥料(例えば、硫酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなど)、マンガן質肥料(例えば硫酸マンガןなど)、複合肥料(例えば、普通配合肥料、尿素配合肥料、塩基性配合肥料などの配合肥料、低度化成肥料、高度化成肥料などの化成肥料など)、微量要素混合肥料、農薬その他の物質が混入された肥料、土壌改良剤などが混入された肥料などが挙げられる。

【0020】食品としては、穀類、イモ及びデンプン類、砂糖及び甘味類、油脂類、豆類、魚介類、獣鳥鯨肉類、卵類、野菜類、果実類、キノコ類、藻類、嗜好飲料類などをあげることができる。油脂としては、植物油脂と動物油脂が挙げられ、植物油脂としては、大豆油、ナ

タネ油、米ヌカ油、綿実油、ゴマ油、ヒマワリ油、カラシ油、サフラワー油、トウモロコシ油、ベニバナ油、オリーブ油、ヤシ油、ラッカセイ油などが挙げられ、動物油脂としては、牛、豚、ニワトリなどから得られる体脂、牛乳、山羊乳などが得られる乳脂、ニシン油、イワシ油、サバ油、サンマ油、鯨油などが挙げられる。砂糖などの糖類としては、ショ糖、ブドウ糖、果糖、麦芽糖、乳糖、蜂蜜などの天然甘味料、水アメ、粉アメ、精製ブドウ糖、異性化糖などの工業的に得られるデンプン糖、マンニトールなどの糖アルコールなどが挙げられる。デンプン類としては、例えば、トウモロコシ、ジャガイモ、カンショ、キャッサバ、コムギ、サゴなどから得られるもの、デキストリン、変性デンプン、アミロース、ペクチン、エステル化デンプン、エーテル化デンプン、架橋デンプン、アルファデンプンなどが挙げられる。食品としては、アミノ酸、ペプチド、タンパク質、核酸類、タンパク加水分解物、旨味ペプチド、苦味ペプチド、甘味ペプチド、香辛料、有機酸、植物性色素、動物性色素、合成色素なども挙げることができる。食品としては、さらに食品添加物、例えば、調味料、甘味料、香料、着色料、酸化防止剤、着色防止剤、乳化剤、糊料、保存料、漂白剤なども挙げられる。

【0021】セメントとしては、自硬性セメント、潜在水硬性セメント、混合セメント、ポリマーセメント、レジンコンクリートなどが挙げられる。自硬性セメントとしては、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、中康熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメントなどのポルトランドセメント、アルミナセメント、急硬高強度セメント、膨張セメント、酸性リン酸塩セメント、コロイドセメント、焼セッコウなどが挙げられる。潜在水硬性セメントとしては、例えば石灰スラグセメント、高炉セメント、高硫酸塩スラグセメント、キーンズセメントなどが挙げられる。混合セメントとしては、例えば石灰シリカセメント、シリカセメント、フライアッシュセメントなどの石灰ケイ酸系混合セメント、ケイ酸ナトリウムやケイ酸カリウム系セメント、水ガラス、オキシクロライドセメント、リン酸セメントなどが挙げられる。セメントには、各種の混和材料が配合されていることができ、こうした混和材料としては、例えばAE剤、減水促進剤、減水遅延剤、AE減水剤などの減水剤、高性能減水剤、遅延剤、促進剤、急結剤、防水剤、起泡剤、発泡剤、増粘剤、保水剤、防錆剤、水和熱低減剤、界面活性剤などが挙げられる。遅延剤としては、糖類、オキシカルボン酸塩、ポリハイドロキシ化合物、リグニンスルホン酸塩、けいフッ化物などが挙げられる。ポリマーセメントとしては、例えばゴムラテックス系（スチレンブタジエンゴム）セメント、熱可塑性樹脂エマルジョン系（エチレン酢酸ビニル）セメント、アクリル系（ポリアクリル酸エ

ステル）セメントなどが挙げられる。レジンコンクリートとしては、例えば熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどからなるものが挙げられる。

【0022】飼料としては、家畜などの飼料、ペットなどの飼料（例えば、犬用、猫用などの他、観賞魚、小鳥、競争馬、動物園動物などのためのもの、養殖魚類などの飼料）が挙げられる。飼料に用いられる原料としては、例えば穀類、マメ類、イモ類、油粕類、ヌカ類、製造粕類、動物質のもの（例えば魚粉、ホワイトフィッシュミール、フィッシュソリュブル、肉粉、肉骨粉、フェザーミール、蚕よう油粕、脱脂粉乳、乾燥ホエー、動物性油脂など）、ビール酵母、トルラ酵母、スクリーニングペレット、アルファルファミール、ミカン皮、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、リン酸二石灰、リン酸三石灰などが挙げられる。飼料としては、さらに各種ビタミン類、各種アミノ酸、ミネラル、抗生物質、抗菌物質、酵素、防カビ剤、抗酸化剤、色素強化剤、甘味料、香料、ホルモンなどを添加することができる。飼料としては、鶏用配合飼料（例えば、ヒナ用飼料、ブロイラー用飼料、成鶏用飼料、肉用種鶏用飼料など）、豚用飼料（例えば、子豚育成用飼料、肉豚肥育用飼料、種豚育成用飼料など）、牛用飼料（例えば、乳牛用飼料、若齢牛育成用飼料、肉用牛肥育用飼料など）、七面鳥用飼料、ウズラ用飼料、例えばウナギ、コイ、ニジマス、アユ、マダイ、ハマチなどの養殖魚用飼料、実験動物用飼育などが挙げられる。

【0023】農薬としては、殺菌剤、殺虫剤、殺菌殺虫剤、殺鼠剤、除草剤、植物生長調節剤、誘引剤、忌避剤、化学不妊剤、補助剤などが挙げられる。農薬としては、無機化合物、例えば銅剤、水銀剤、亜鉛剤、鉄剤、硫黄剤、ヒ素剤、フッ素剤、リン剤、塩素剤、カルシウム剤、アルカリ剤など；有機化合物、例えばニコチン剤、ピレトリン剤、ロテノン剤、マシン油剤、有機硫黄剤、有機水銀剤、有機塩素剤、有機リン剤、有機ヒ素剤、ニトロ系剤、フェノール系剤、トリアジン系剤、キノロン系剤、抗生物質など；微生物又はその産生毒素などが挙げられる。殺虫剤としては、ピレトリン類（天然ピレトリン、合成ピレスロイド及びその誘導体）、ロテノン類、ニコチン、ノルニコチン、ネライメトキシシン、パラチオン、馬拉チオン、ダイアジノン、トリクロルフォン、フェニトロチオン、テップ、アセフェート、クロルピリホス、サリチオン、ジクロルボス、フェンチオン、フェントエート、メチダチオン、EPN、ジスルホト、メチルパラチオンなどの有機リン系殺虫剤、MIPC、MTMC、MPMC、カーバリール、BPMC、プロボキサールなどのカルバメート系殺虫剤、DDT、BHC、アルドリノ、ディルドリン、ヘプタクロール、エンドリン、クロールデンなどの有機塩素系殺虫剤、ジニト

ロフェノール系殺ダニ剤、クロロフェニル系殺ダニ剤（例えば、クロロベンジレート、CPCBS、ジコホル、プロモプロピレートなど）、その他の殺ダニ剤、ヒ素剤、殺線虫剤などが挙げられる。殺菌剤としては、例えば抗生物質、重金属系殺菌剤（例えば、ボルドーなどの含銅剤、有機水銀剤、有機スズ剤、有機ヒ素化合物など）、硫黄系殺菌剤（例えば、無機硫黄剤、ジチオカルバメート系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤など）、有機リン系殺菌剤、芳香族系殺菌剤（例えば、PCP、DDC、PCNB、ジクロン、TPNなど）、複素環式化合物殺菌剤（例えば、キャプタン、トリアジン、キノメチオネート、ベノミル、フサライド、フェナジン、ヒドロキシイソキサゾールなど）が挙げられる。酸化チタン、酸化銀等の抗菌剤も好適に採用される。除草剤としては、例えばフェノキシ系除草剤、フェノール系除草剤、ジフェニルエーテル系除草剤、アニリン系除草剤、尿素系除草剤、カルバメート系除草剤、アミド系除草剤、ニトリル系除草剤、ピピリジリウム系除草剤、トリアジン系除草剤、脂肪酸系除草剤、ジアジン系除草剤などが挙げられる。

【0024】化粧品としては、基礎化粧品用物、メイクアップ化粧品用物、薬用化粧品用物、毛髪用化粧品用物、口腔用化粧品用物、浴用化粧品用物、芳香品、香料などが挙げられる。基礎化粧品としては、例えばクリーム、乳液、化粧水などが挙げられ、メイクアップ化粧品としては、例えば白粉、口紅、ネイルエナメル、マスカラ、アイシャドウなどのアイメイクアップ類などが挙げられ、薬用化粧品としては、日焼け止め製品、サンタン製品、防臭化粧品などが挙げられる。毛髪用化粧品としては、例えばシャンプー、コールドウェーブローション、染毛料、ボマード、ヘアーリキッドなどが挙げられ、口腔用化粧品としては、歯みがき、口腔清浄剤、消臭剤などが挙げられる。

【0025】界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。陰イオン界面活性剤としては、例えば、セッケン、ロート油、硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、Z-スルホコハク酸ジアルキル塩、N-(Z-スルホ)エチル-N-メチルアルカンアミド塩などが挙げられる。陽イオン界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムブロミド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテル、アルキルカルボニルオキシポリオキシエチレン、N,N-ジ(ポリオキシエチレン)アルカンアミド、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールボ

リオキシエチレンエーテル、脂肪酸ショ糖エステル、N,N-ジ(アルカノール)アルカンアミド、ポリオキシアルキレンブロックコポリマーなどが挙げられる。界面活性剤は、洗浄剤、湿潤剤、浸透剤、分散剤、凝集剤、乳化剤、乳化破壊剤、可溶化剤、起泡剤、消泡剤、平滑剤、減摩剤、柔軟剤、帯電防止剤、撈水剤、殺菌剤、防錆剤などに用いられていることから、造粒体も同様な用途が期待できる。

【0026】塗料としては、合成樹脂塗料、油性塗料、酒精塗料、無機質塗料などが挙げられる。合成樹脂塗料などに用いられる合成樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、例えば、熱可塑性アクリル樹脂のようなアクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、フッ化ビニリデン樹脂のようなハロゲン化ビニル系樹脂、塩素化ポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール・ブチラールのようなポリビニルアルコール系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂のようなエマルジョン系樹脂、高分子ポリエステル、ナイロンなどが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、アルキド、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、熱硬化性アクリル樹脂、メラニン樹脂、尿素樹脂、ウレタンプレポリマー、シリコン中間体、フェノール樹脂、キシレン樹脂、マレイン樹脂、ポリブタジエン、石油樹脂などが挙げられる。

【0027】半導体としては、公知のものあるいはそれを改良したものなど特に限定されないが、例えば単体半導体、2種の元素を組み合わせた2元合金化合物半導体、3種以上の元素（例えば、II-IV-V族、III、V、VII族など）を組み合わせた多元合金化合物半導体などが挙げられ、Si、Ge、SnなどのIV族元素、SiCなどのIV-IV族元素の組み合わせ、Se、TeなどのVI族元素、III-V族元素の組み合わせ（例えば、BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSbなど）、II-VI族元素の組み合わせ（例えば、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTeなど）、IV-VI族元素の組み合わせ（例えば、PbS、PbSe、PbTe、SnTeなど）からなるものが挙げられる。半導体は拡散法、イオン注入法、エピタキシャル成長法など、ドーピングなどにより必要に応じて不純物などが添加されていることができる。

【0028】サーメットとしては、酸化物サーメット、炭化物サーメット、ホウ化物サーメット、窒化物サーメットなどが挙げられる。サーメットのセラミックス成分としては、例えばTiC、WC、Cr₃C₂、Al₂O₃、SiO₂などを挙げるができるが、これには限定されないで、セラミックスとして知られたもののうちから用いることができる。サーミットに用いる金属とし

ては、特に限定されないが、例えば、Ni、Mo、Fe、Cr、Co、Ag、Cu、Snなどが挙げられ、さらにはCdO、ZnO、SnO₂などの各種の金属酸化物なども挙げることができる。

【0029】本発明で好ましく得られるセラミック造粒体は、球状のセラミック殻の内部に球状空間を有してなるものであるが、これは吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子をセラミック原料粉末に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の全表面にセラミック原料粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後焼成して得られる。セラミック原料粉末には、成形時、乾燥時及び焼成時の形状維持及び強度保持のために、低温時における形状・強度維持のためのカルボキシメチルセルローズ、澱粉、水ガラス等の低温バインダ及び／又は焼成時の形状・強度維持のための釉薬フリット、フッ化カルシウム、ガラスフリット等の高温バインダを混合することが好ましい。なお、バインダは必ずしも必要でなく、バインダ無しでセラミック原料粉末のみを焼結することもできる。焼結は、焼結適温であることが好ましく、それにより粒子同志が点接触で接合されるため、焼結された球状のセラミック殻は多孔質、すなわち連通細孔の多孔質殻壁となり、その球状の多孔質殻壁を介して内部の球状空間と外部との間に気体、液体の流通が実現される。

【0030】この流通性は、通常連通性細孔を通して徐々に流通されるため種々の機能効果を発揮させるものであり、種々の用途製品の提供を可能とする。例えば、内部の球状空間に充填された気体、例えば殺菌性ガスの塩素、反応性ガス等が徐々に流入・流出する。また、内部の球状空間に充填された液体、例えば香料、アルカリ液、酸液等のpH調整剤、殺菌剤液、金属塩溶液、有機溶剤等が、徐々に流入・流出する。さらに、内部の球状空間に充填された固体、例えば樟脳、固形香料、蠟材、肥料等が徐々に放出される。土壤中に埋設された本発明のセラミック造粒体中の肥料等は、雨水等の侵入により、徐々に土壤中へ溶出し、長期持続性の肥料となる。

なお、内部の球状空間に液体、気体等を導入する方法としては、例えば真空チャンバー内に本発明の造粒体を入れ、内部の球状空間を真空とした後、その造粒体の周囲を液体又は気体で包囲し、常圧に戻すことで容易に実施することができる。固体の導入は、真空チャンバー内に入れた本発明の造粒体の周囲を高温加熱により液化した蠟、アルミニウム、錫等の金属で包囲し、常圧に戻すことで容易に導入することができる。

【0031】また、球状のセラミック造粒体の殻が固体微粉末を含むものも好ましい。例えば、触媒物質としての酸化バナジウム、プラチナ、酸化マンガン、銀、酸化チタン等を担持させ、自動車排気ガスの分解用の触媒とすることも好ましい。また、高性能減水剤、防錆剤等のセメントモルタル用又はコンクリート用混和材料を充填

したものとすることも好ましい。セラミック造粒体は、軽量骨材、土壌改良材料、球状空間又は／及び殻に発光物質を含有してなる発光材料、燐光発生物質を含有してなる燐光発生材料、ヨウ素、水銀、樟脳等の昇華性物質を含有してなる昇華性物質放出材、香料を含有してなる香料徐放性製品、蛋白分解酵素、澱粉分解酵素等の酵素含有製品、各種バクテリア、細菌類を含有してなる細菌類含有製品、殺菌剤を含有してなる殺菌剤含有製品、殺虫剤を含有してなる殺虫剤製品であることも好ましい。さらに、色材を含有してなる色材製品であることも好ましい。そしてまた、濾過材料としても利用でき、例えば該セラミック造粒体を網製容器内に充填して、濾過材層とし、その層を介して被濾過材料気体、液体、固体懸濁液体等を濾過処理することも好ましい。その際、触媒を担持したセラミック造粒体を濾過材料として用いれば、SO_x、NO_x等の公害ガス及びタバコ煙霧等の微細粉を含む気体を清浄化することができる。

【0032】アルミナ、トリア、マグネシア、ジルコニアなどを主な材料として耐熱性に優れたセラミック造粒体は、耐熱構造材などとして有用である。炭素、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、サイアロン、ムライト、コーディエライト、チタン酸アルミニウムなどを主な材料として耐食性に優れたセラミック造粒体は、構造体として有用である。チタン酸カリウム繊維、多孔質ケイ酸カルシウム、ムライト質繊維、アルミナ繊維などを主な材料として断熱性に優れたセラミック造粒体は、耐熱材、不燃材などとして有用である。ベリリア、ダイヤモンド、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素などを主な材料として伝熱性に優れたセラミック造粒体は、放熱材料などとして有用である。

【0033】アルミナ、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、炭化ケイ素、窒化チタン、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウムなどを主な材料として硬質・耐摩性に優れたセラミック造粒体は、研磨材、研削材、切削材、耐摩耗材などとして有用である。炭化ケイ素、窒化ケイ素、PSZ、アルミナなどを主な材料として高強度性に優れたセラミック造粒体は、構造材料などとして有用である。強化ガラス、黒鉛繊維、ウィスカーなどを主な材料として耐食性に優れたセラミック造粒体は、機械部品などとして有用である。Al₂O₃、BeO、ダイヤモンド、Mg₂SiO₄、MgSiO₃、コーディエライト、SiC、BN、AlN、ムライト、SiO₂などを主な材料として高絶縁性に優れたセラミック造粒体は、碍子点火栓、IC基板パッケージ材などとして有用である。

【0034】チタン酸バリウム、チタン酸塩(Ba₂Ti₉O₂₀)、(Zr, Sn)Ti₄、Pb(Mg, Nb)O₃、Ba(Zn, Nb)O₃などを主な材料として強誘電性に優れたセラミック造粒体は、コンデンサー、レゾネーターなどとして有用である。PZT、水

晶、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 ZnO 、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 、 PbTiO_3 系、KTNなどを主な材料として圧電性に優れたセラミック造粒体は、振動子、共振フィルター、遅延素子、着火素子、圧電トランスなどとして有用である。

【0035】 PZT 、 LiTaO_3 、 PbTiO_3 などを主な材料として焦電性に優れたセラミック造粒体は、赤外線検出素子などとして有用である。 PLZT 、 ADP 、 KDP 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 KTP 、 BaB_2O_4 などを主な材料として電気偏光特性に優れたセラミック造粒体は、画像記憶素子、電気光学偏光素子などとして有用である。 SiC 、 LaCrO_3 、 MoSi_2 、 ZrO_2 、炭素などを主な材料として抵抗発熱特性に優れたセラミック造粒体は、抵抗発熱体などとして有用である。マンガン-ニッケル-コバルト系酸化物、 ZrO_2 、 TiO_2 、チタン酸バリウム固溶体、バナジウム：チタン酸化物系などを主な材料として抵抗温度特性に優れたセラミック造粒体は、サーミスター（NTC）、加熱素子（PTC）、温度素子（CTR）などとして有用である。

【0036】酸化亜鉛-ビスマス系、 SiC などを主な材料として非線形抵抗特性に優れたセラミック造粒体は、電圧安定素子、バリスターなどとして有用である。 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 などを主な材料として抵抗ガス性に優れたセラミック造粒体は、ガスセンサーなどとして有用である。 MgCr_2O_4 - TiO_2 系、 ZnO - Li_2O - V_2O_5 系、 Li_2O - Fe_2O_3 系などを主な材料として抵抗湿度特性に優れたセラミック造粒体は、湿度センサーなどとして有用である。 B-P 系、 B-Y 系などを主な材料として熱電能性に優れたセラミック造粒体は、熱電能素子などとして有用である。 β -アルミナ、ジルコニア、 NASICON 、リチウム含有ガラスなどを主な材料としてイオン導電性に優れたセラミック造粒体は、電池用固体電解質、センサーなどとして有用である。

【0037】 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_7$ 、 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ などを主な材料として超伝導性に優れたセラミック造粒体は、素子、ケーブル、マグネットなどとして有用である。 BaTiO_3 、 ZnTiO_3 などを主な材料として熱電子放射性に優れたセラミック造粒体は、二次電子放射素子などとして有用である。 LaB_6 、 TiC などを主な材料として二次電子放射性に優れたセラミック造粒体は、熱陰極などとして有用である。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$ 、 Mn-Zn フェライト、 Ni-Zn フェライト、 Ni フェライトなどを主な材料として軟磁性に優れたセラミック造粒体は、磁気テープ、磁性流体、磁心、磁気ヘッド、記憶演算素子、磁歪振動子などとして有用である。 SrO ・

$6\text{F}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ などを主な材料として硬磁性に優れたセラミック造粒体は、磁石類などとして有用である。各種フェライトなどを主な材料として電波吸収性に優れたセラミック造粒体は、電波吸収体などとして有用である。

【0038】 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 などを主な材料として透光性に優れたセラミック造粒体は、耐熱耐食透光材などとして有用である。シリカ、フッ化物ガラスなどを主な材料として導光性に優れたセラミック造粒体は、導光材などとして有用である。 SnO_2 、 In_2O_3 、 TiN などを主な材料として光反射性に優れたセラミック造粒体は、赤外線反射窓ガラス塗布材、耐熱光反射太陽熱集光器などとして有用である。 CaWO_4 、 CsI 、 NaI 、 LiF 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 、 Y_2O_3 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 LaF_3 ： Yb 、 Er 、 Y_2O_3 ： S 、 ZnO 、 ZnS 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Gd_2O_3 ： S などを主な材料として蛍光性に優れたセラミック造粒体は、X線・紫外線励起蛍光体、赤外線励起蛍光体、電力励起蛍光体などとして有用である。

【0039】 CdS 、 PbS 、 InSb 、 HgCdTe などを主な材料として光導電性、光起電力性に優れたセラミック造粒体は、受光素子などとして有用である。 Al_2O_3 ： Cr 、 $\text{YAG}:\text{Nd}$ 、ガラス： Nd 、 BeAl_2O_4 、 GaAs 、 GaP 、 GaAsP 、 GaAlP 、 GaAlAs などを主な材料として発光性に優れたセラミック造粒体は、レーザーなどとして有用である。 GaAlAs 、 GaInAsP 、 GaAlAsSb 、 GaInAs 、 GaInAsP 、 GaN 、 SiC 、 ZnS などを主な材料として発光性に優れたセラミック造粒体は、発光ダイオードなどとして有用である。 BGO （ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ）、 NaI などを主な材料として発光性に優れたセラミック造粒体は、放射線検出用材料などとして有用である。 ZnS 、 CaS 、 SrS 、 ZnSe などを主な材料として発光性に優れたセラミック造粒体は、エレクトロルミネッセンス材料などとして有用である。 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 などを主な材料として着色性に優れたセラミック造粒体は、エレクトロクロミック材料などとして有用である。

【0040】 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 PLZT 、 BSO （ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ）、KTNなどを主な材料として電気光学性に優れたセラミック造粒体は、電気光学変調素子などとして有用である。 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 PbMoO_4 、 TeO_2 などを主な材料として音響光学性に優れたセラミック造粒体は、音響光学偏向素子などとして有用である。 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$ などを主な材料として磁気光学性に優れたセラミック造粒体は、光磁気記録材料などとして有用である。水晶、 CaCO_3 、 TiO_2 、雲母、セッコウ、 C

dS、 $Gd_2(MoO_4)_3$ などを主な材料として複屈折性に優れたセラミック造粒体は、偏光材料などとして有用である。アパタイト、アルミナ、炭素などを主な材料として生体適合性に優れたセラミック造粒体は、人工骨、人工歯などとして有用である。シリカ、アルミナ、ゼオライトなどを主な材料として吸着性に優れたセラミック造粒体は、固定化酵素担体などとして有用である。【0041】アルミナ、コーディエライト、チタニア、シリカ、ゼオライト、チタン酸カリウム、酸化バナジウムなどを主な材料として触媒、担体性に優れたセラミック造粒体は、触媒担体、触媒などとして有用である。アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化チタンなどを主な材料として耐食性に優れたセラミック造粒体は、耐食材料などとして有用である。酸化ウラン、炭化ウランなどを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、核燃料などとして有用である。黒鉛、炭化ケイ素などを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、核燃料被覆材などとして有用である。黒鉛、炭化ホウ素などを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、減速材、反射材などとして有用である。炭化ホウ素などを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、制御材などとして有用である。黒鉛、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素などを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、核融合炉材などとして有用である。固体リチウム化合物などを主な材料として核特性に優れたセラミック造粒体は、核融合用トリチウム親物質などとして有用である。

【0042】より詳しくは、本発明の上記各セラミック造粒体は、以下のようにして製造できる。

(1) 吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子をセラミック原料粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマー粒子の全表面にセラミック原料粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、その後焼成して球状のセラミック殻の内部に球状空間を有してなるセラミック造粒体を得ることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。

(2) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子をセラミック原料粉末体に接触させて、同吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の全表面にセラミック原料粉末層を形成させた後、それを乾燥させ、球状の固形殻の内部に球状空間を有してなる未焼成セラミック造粒体を得ることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。

(3) 粉末体が、接着性材料等の例えばメチルセルローズ等の常温結合剤、例えば、フッ化カルシウム、ガラスフリット等の高温結合剤等の結合剤を含むものであることを特徴とする前記(1)項又は(2)項に記載のセラミック造粒体の製造方法。

(4) 乾燥又は焼成方法が、高周波誘電発熱式加熱装置内で誘電加熱することによるものであることを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれかに記載のセラ

ミック造粒体の製造方法。

(5) 前記(1)項ないし(4)項のいずれかに記載の方法により得られたセラミック造粒体を液体中に浸漬し、セラミック造粒体の殻に液体を含浸させることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。

(6) 液体が、金属塩溶液であることを特徴とする

(6)項記載のセラミック造粒体の製造方法。

【0043】(7) 前記(1)項ないし(4)項のいずれかに記載の方法により得られたセラミック造粒体を触媒物質等の固体微粉末の懸濁液に浸漬し、乾燥して、セラミック造粒体の殻に固体微粉末を混在させたセラミック造粒体を得ることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。

(8) 前記(1)項ないし(7)項のいずれかに記載の方法により得られたセラミック造粒体を液体中に浸漬し、内部の球状空間に液体を内蔵するセラミック造粒体(マイクロカプセル)を得ることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。(9) 前記(1)項ないし(7)項のいずれかに記載の方法により得られたセラミック造粒体をガス体中に放置し、内部の球状空間にガス体を内蔵するセラミック造粒体を得ることを特徴とするセラミック造粒体の製造方法。

(10) 高吸水性ポリマーが、粉粒体であり、その粒径が0.02~3.0mmであることを特徴とする(1)項ないし(9)項のいずれかに記載のセラミック造粒体の製造方法。

(11) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーが、小球状体であり、その粒径が0.2~60.0mmであることを特徴とする(1)項ないし(10)項のいずれかに記載のセラミック造粒体の製造方法。

(12) 吸水膨潤した高吸水性ポリマーが、高吸水性ポリマー対水比が、1:50~1:500であることを特徴とする(1)項ないし(10)項のいずれかに記載のセラミック造粒体の製造方法。

【0044】本発明で得られた球状の中空を有する造粒体は、多孔質体として形成することが可能であり、該造粒体を液体中に浸漬し、造粒体の殻に液体を含浸させることができるし、該造粒体を固体微粉末の懸濁液に浸漬し、乾燥して、造粒体の殻に固体微粉末を混在させた造粒体を得ることもできるし、該造粒体を液体中に浸漬し、内部の球状空間に液体を内蔵する造粒体を得ることもできるし、該造粒体をガス体中に放置し、内部の球状空間にガス体を内蔵する造粒体を得ることもできる。該造粒体に含浸された成分や該造粒体に内蔵された成分は、それを徐々に放出するようにすることが可能である。好ましい場合、該造粒体を浸漬せしめる液体としては、金属塩溶液などが挙げられる。本発明で得られた球状の中空を有する造粒体は、より高温で焼結する、例えば、熔融焼結するなどして、その一部あるいは全部をガラス質にまで変性させ、無孔質体として形成することも

可能である。さらに、上記方法によって得られた造粒体は、雪だるま形成法(snow-ball法)を採用して、その表面に同一物質又は他物質を積層してもよい。さらに造粒体の表面に別異の粉末層をコーティング形成して、球状の多層構造の固形殻を有する造粒体となすこともできる。本発明の造粒体は、その多数を、集合・結合して塊状体となすことができ、こうして多数の造粒体を結合した塊状体も提供される。さらに該造粒体の多数を、焼結して塊状焼結体となして、多数の造粒体を焼結した塊状焼結体を製造することもできる。

【0045】本発明では、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に粘結剤を被着し、さらにその表面に粉末を被着した後、乾燥して球状壁を有する中空球体を製造することもできる。また吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に第1の粉末を被着し、次いでその上に第2の粉末を被着した後、乾燥して球状壁を有する中空球体を製造することもできる。さらには2種以上の異種粉末からなる混合粉末を、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子表面に被着した後、乾燥して、異種粉末の結合体からなる球状壁を有する中空球体を製造することもできる。図1には本発明で得られた球状造粒体1の外観を示してある。図2には図1で示された球状造粒体1の断面が示されている。本図に示された例では、球状造粒体1には多数の粉末が点接触状態で凝縮していることに起因する無数の連通孔があることがわかる。例えば、セラミック原料などを粉末体として用いて球状造粒体1を構成すると、多孔質体として図2に示されるような造粒体を得ることができる。したがって、図2の中心部の球状の空間部10には液体やガス体を内蔵させることができるし、球状造粒体の部分に様々なものを含浸させることもできることがわかる。図3には、図1及び図2で示された球状造粒体1の複数(図示例では3個)を集合・結合して塊状体(2)とした場合の代表的な形態が示してある。図3では球状造粒体1は点接合3で互いに結合して、塊状体を形成していることがわかる。こうした塊状体2にはこれまた空隙部4が多数存在する構造となることが理解できる。図4では、本発明で得られた複層構造を有する球状造粒体の断面構造が示されている。原理的には11、12の2層のみでなく、必要に応じて複数の層を形成できる。形成される層はそれぞれ異なる材料からなるものであってもよいし、同一の材料からなるものであってもよいし、部分的に異なる材料からなるものであってもよい。図5では、本発明の球状造粒体1を多数を結合せしめて構成された塊状体(集合体構造体)2が示してある。また図6には、該構造体2の一部を拡大して示してある。本図では多数の造粒体1・・が集合・結合して、それらの間に連通性の大きな空隙部(4)が多数存在する構造となっていることがわかる。

【0046】

【実施例】次に本発明のより具体的な実施の形態を実施

例によって説明するが、本発明はこれに限定されることがなく、当業者には様々な実施の形態があることが理解されよう。

実施例1：粘土乾燥粉末50gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から下記粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子30個を投下し、転動して、表面に粘土粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水粘土粉末層を有する造粒体を得た。吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子の製法：粒径1.5mmのポリアクリル酸塩系高吸水性ポリマーを150倍量の水に浸漬し、粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子を得る。次に前記内部が吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子でその表面殻が含水粘土粉末層からなる該造粒体を乾燥炉に入れて110℃で3時間乾燥した結果、粒径6mm、殻厚1mm、中空内径4mmの造粒体を取得した。その後、該乾燥造粒体を焼成炉に入れ、1100℃で2時間焼成したところ、内部が中空の強固な多孔質セラミック製造造粒体を得られた。得られた造粒体の嵩比重は0.78、吸水率は33%であった。

【0047】実施例2：粘土乾燥粉末100gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から実施例1で用いた粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子50個を投下し、転動して、表面に粘土粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水粘土粉末層を有する造粒体を得た。次に該造粒体を誘電加熱装置(高周波出力：180～600W、2450MHzの電子レンジ)内に移し、20分間通電加熱した。この通電加熱段階において、吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子中の水分が急速に蒸散すると共に、粘土粉末層殻が乾燥されて固形化し、図1に示すような外観の造粒体を得られた。該造粒体の断面は、図2に示すような構造である。その後、該乾燥造粒体を、電気炉に入れ1150℃で、2時間焼成した。焼成の結果得られた多孔質セラミック造粒体は、内部が中空で、硬度及び強度も高い、軽量セラミック造粒体であった。その嵩比重は0.6、耐熱温度は1,300℃であった。

【0048】実施例3：粘土粉末50gに代えて、シャモット粉末25gと粘土25gの混合物を使用したほかは、実施例1と同様にして乾燥し、得られた乾燥造粒体をガス焼成炉内で1300℃で、2時間焼成した。焼成の結果得られた球状セラミック造粒体は、内部が中空で殻が多孔質の造粒体で、硬度及び強度も高く、軽量骨材としても使用できるものとなった。その嵩比重は0.

5、耐熱温度は1,400℃であった。

【0049】実施例4：CuOとTiO₂との混合焼結剤3%含有のアルミナ仮焼物粉末50gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から前記実施例1で用意したものと同一粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子50個を投下し、転動して、表面に前記アルミナ仮焼物粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水

アルミナ仮焼物粉末層を有する造粒体を得た。次に、前記内部が吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子でその表面殻が含水のアルミナ仮焼物粉末層からなる該造粒体を乾燥炉に入れて110℃で2時間乾燥した結果、粒径6mm、殻厚1mm、中空内径4mmの乾燥造粒体を取得した。その後、該乾燥造粒体を焼成炉に入れ、1500℃で2時間焼成したところ、内部が中空の強固なアルミナ質の多孔質セラミック製造造粒体を得られた。焼成の結果得られたアルミナ質の多孔質セラミック造粒体は、高い耐熱温度を有し、硬度及び強度も高い、軽量セラミック造粒体であった。

【0050】実施例5：MgO焼結剤3%含有のジルコニア仮焼物粉末50gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から前記実施例1で用意したものと同一粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子50個を投下し、転動して、表面に前記ジルコニア仮焼物粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水ジルコニア仮焼物粉末層を有する造粒体を得た。次に、前記内部が吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子でその表面殻が含水のジルコニア仮焼物粉末層からなる該造粒体を乾燥炉に入れて110℃で2時間乾燥した結果、粒径6mm、殻厚1mm、中空内径4mmの乾燥造粒体を取得した。

その後、該乾燥造粒体を焼成炉に入れ、1650℃で2時間焼成したところ、内部が中空の強固なジルコニア質の多孔質セラミック製造造粒体を得られた。焼成の結果得られたジルコニア質の多孔質セラミック造粒体は、高い耐熱温度を有し、硬度及び強度も高く、かつ韌性のある軽量セラミック造粒体であった。

【0051】実施例6：Y₂O₃とCaOとの混合焼結剤5%含有の窒化アルミニウム仮焼物粉末50gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から前記実施例1で用意したものと同一粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子50個を投下し、転動して、表面に前記窒化アルミニウム仮焼物粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水窒化アルミニウム仮焼物粉末層を有する造粒体を得た。次に、前記内部が吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子でその表面殻が含水の窒化アルミニウム仮焼物粉末層からなる該造粒体を乾燥炉に入れて110℃で2時間乾燥した結果、粒径6mm、殻厚1mm、中空内径4mmの乾燥造粒体を取得した。その後、該乾燥造粒体を非酸化雰囲気焼成炉に入れ、1820℃で2時間焼成したところ、内部が中空の強固な窒化アルミニウム質の多孔質セラミック製造造粒体を得られた。焼成の結果得られた窒化アルミニウム質の多孔質セラミック造粒体は、高い耐熱温度を有し、硬度及び強度も高く、かつ熱伝導率が高い軽量セラミック造粒体であった。

【0052】実施例7：実施例1で得られた球状セラミック造粒体1000mlを、同種粘土を水に添加懸濁して得られた泥漿（粘土15%、水85%）1500ml

に1分間浸漬してから取り出し、次いでそれをサヤ（内容積：15cm×15cm×15cm）に投入した後、乾燥し、1100で2時間焼成した。焼成の結果、15cm×15cm×4cmの多孔質セラミック板が得られた。該多孔質セラミック板は、実施例1で得られたものと同一球状セラミック造粒体の多数が粒子同士が各接触部において泥漿由来の薄い粘土焼結層を介して焼結されて塊状体となったものであった。該多孔質セラミック板は、各造粒体粒子間に形成された空隙部による通気性と、各造粒体自身の多孔質の殻による通気性とを有しているため、通気性の良好な軽量セラミック板となった。該板の嵩比重は0.89と実測された。該セラミック板は、フィルタ、遮音板、断熱板等として好適に使用できるものであった。

【0053】実施例8：実施例1と同様にして、粘土乾燥粉末50gを板上に厚さ5mmに広げ、その上から下記粒径8mmの吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子30個を投下し、転動して、表面に粘土粉末を満遍なくまぶし、殻が厚み1.5mmの含水粘土粉末層を有する造粒体を得た。次に前記内部が吸水膨潤した高吸水性ポリマーの球状粒子でその表面殻が含水粘土粉末層からなる該造粒体を乾燥炉に入れて110℃で3時間乾燥した結果、粒径6mm、殻厚1mm、中空内径4mmの未焼成セラミック造粒体を取得した。該未焼成セラミック造粒体を100×100×100容量のアルミナ磁器製のサヤに厚み50mmに充填し、焼成炉に入れて、1250℃で2時間焼成したところ、内部が中空の強固な殻の多孔質セラミック製造造粒体が点接合で焼結した通気性の板状ブロックが得られた。該板状ブロックは、通気・通液性が良好なもので、戸過板、吸音板として優れたものであった。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、粉末集合体よりなる球状殻の内部に球状空間を有してなる造粒体を、容易に製造することができる。そして、製造時における吸水膨潤した高吸水性ポリマーの粒径を調整することによって、取得しようとする製品造粒体の粒径は任意に調整することができる。得られた球状殻の内部に球状空間を有してなる造粒体は、優れた医薬工業製品、肥料製品、食品製品、飼料製品、農業製品、触媒製品、窯業製品、セラミック製品、粉末冶金製品、洗剤製品、プラスチック製品、バイオ工業製品等として、例えば触媒、軽量材料、防音材料、マイクロカプセル、軽量骨材等として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例で得られた球状造粒体の外観を示す。

【図2】本発明実施例で得られた球状造粒体の断面構造を示す。

【図3】本発明実施例で得られた球状造粒体が点接合で

互いに結合している塊状体の断面構造を示す。

【図4】本発明で得られた複層構造を有する球状造粒体の断面構造を示す。

【図5】本発明実施例で得られた球状造粒体の多数を結合せしめて集合体構造体としてある構造体の外観を示す。

【図6】図5で示した構造体の一部の拡大図を示す。

【符号の簡単な説明】

1：球状造粒体，

2：塊状体，

3：点接合，

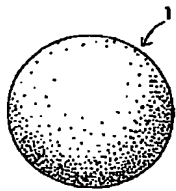
4：空隙部，

10：球状空間（中空部），

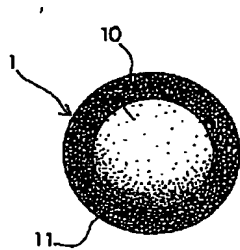
11：球状の多孔質殻壁，

12：第2の多孔質殻壁

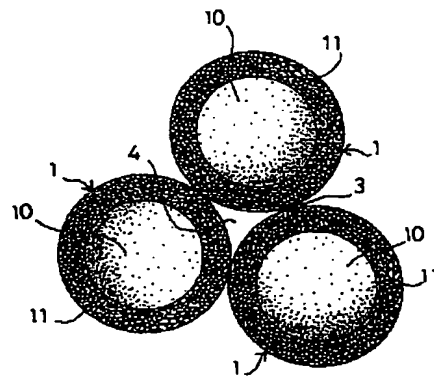
【図1】



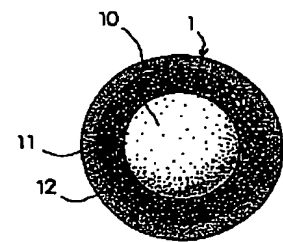
【図2】



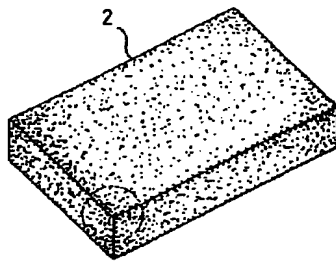
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

